

KAISERLICHES



PATENTAMT.

# PATENTSCHRIFT

— Nr 91201 —

KLASSE 12: CHEMISCHE APPARATE UND PROCESSE.

AUSGEGEBEN DEN 24. FEBRUAR 1897.

KALLE & CO. IN BIEBRICH A. RH.

## Verfahren zur Darstellung von substituirten Orthotoluylsäuren.

Zusatz zum Patente Nr 79028 vom 31. Oktober 1893.

Patentirt im Deutschen Reiche vom 3. November 1893 ab.

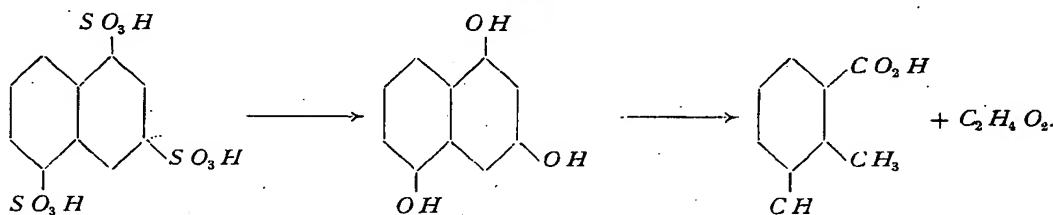
Längste Dauer: 30. Oktober 1908.

In der Patentschrift Nr. 79028 ist angegeben, dafs o-Toluylsäure erhalten wird, wenn man Naphtalin-m-disulfosäure oder die sich von dieser durch Ersatz einer Sulfogruppe durch OH bzw.  $NH_2$  ableitenden Naphtol- bzw. Naphtylamin-m-sulfosäuren mit Aetzalkalien auf höhere Temperatur erhitzt. Wenn dagegen die von der Naphtylamin-m-disulfosäure sich ableitenden Trisulfosäuren, welche die weitere Sulfogruppe im noch nicht substituirten Benzolring enthalten, mit Alkalien in geeigneter Weise verschmolzen werden, so entsteht je nach der Stellung der dritten Sulfogruppe o- bzw. p-Oxy-o-toluylsäure oder m-Kresol, letzteres offenbar als Spaltungsproduct der in der Natron-

schmelze nicht beständigen m-Oxy-o-toluylsäuren. Wie die genannten Naphtalintrisulfosäuren verhalten sich auch die von diesen durch Ersatz einer oder zweier Sulfogruppen durch OH bzw.  $NH_2$  sich ableitenden Derivate.

Es werden demnach erhalten:

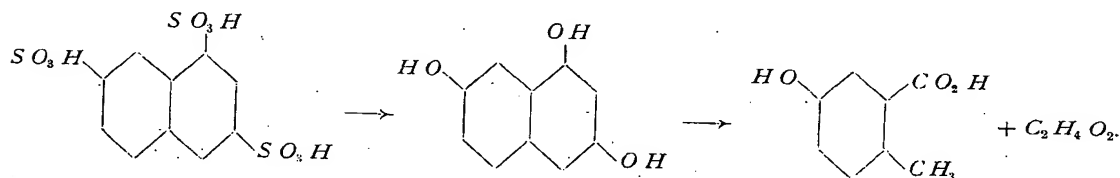
1. o-Oxy-o-toluylsäure (Methyl-1-phenol-6-methylsäure-2) aus Naphtalin- $\alpha_1 \beta_2 \alpha_3$ -trisulfosäure, erhalten durch weiteres Sulfiren der Naphtalin- $\alpha_1 \alpha_3$ -disulfosäure,  $\beta_1$ -Naphtylamin- $\alpha_2 \alpha_4$ -disulfosäure C (Patent Nr. 65997),  $\alpha_1$ -Amido- $\alpha_3 \beta_4$ -disulfosäure (Patent Nr. 69555), Amidonaphtolsulfosäure (Patent Nr. 73276).



2. p-Oxy-o-toluylsäure (Methyl-1-phenol-4-methylsäure-2) aus Naphtalin- $\alpha_1 \beta_2 \beta_4$ -trisulfosäure (Patent Nr. 75432),  $\alpha_1$ -Naphtylamin- $\beta_2 \beta_4$ -disulfosäure (Patent Nr. 27346),

Amidonaphtolsulfosäure B (Patent Nr. 57007 und 58352),  $\beta_1$ -Naphtol- $\beta_3 \alpha_4$ -disulfosäure (Patent Nr. 3229 und 36491),  $\beta_1$ -Naphtylamin- $\beta_3 \alpha_4$ -

disulfosäure (Patent Nr. 35019),  $\beta_1$ -Amido- $\alpha_4$ -naphtol- $\beta_3$ -sulfosäure (Patent Nr. 53076).



Die vorstehend erwähnten Reactionen verlaufen bei vorsichtig geleiteten Operationen durchaus quantitativ. Wird dagegen der Proceß beschleunigt, so entsteht besonders leicht aus den Naphtalintrisulfosäuren und aus den von den Naphtol- und Naphtylamin-m-sulfosäuren sich ableitenden Disulfosäuren o-Toluylsäure.

#### Beispiel I.

60 kg Naphtalin- $\alpha_1 \beta_2 \alpha_3$ -trisulfosäure, erhalten durch Behandeln von Naphtalin- $\alpha_1 \alpha_3$ -disulfosäure mit starker rauchender Schwefelsäure bei niedriger Temperatur, werden mit 120 kg Aetznatron und 90 l Wasser in einem Autoclaven 15 Stunden auf 250° erhitzt. Die Schmelze wird in Wasser gegossen, die Lösung angesäuert, bis zur Entfernung der schwefeligen Säure gekocht und filtrirt. Beim Erkalten krystallisirt die o-Oxy-o-toluylsäure aus. Der Schmelzpunkt liegt, entgegen den Angaben Jacobsens, bei 141,5 bis 142°.

Analyse:

	Berechnet:	Gefunden:
C	63,15	62,85 63,53
H	5,26	5,46 5,45

Durch Erhitzen mit Kalk entsteht o-Kresol. Das in glänzenden langen Nadeln krystallisierende Acetylderivat schmilzt bei 144,5°.

Analyse:

	Berechnet für	Gefunden:
	$C_7 H_6 \begin{matrix} C O_2 H \\ O C_2 H_3 O \end{matrix}$	
C	61,85	61,85
H	5,15	5,27

#### Beispiel II.

10 kg  $\alpha_1 \beta_2 \beta_4$ -Naphtalintrisulfosäure werden mit 40 kg einer 50 proc. Natronlauge während

12 Stunden auf 260° im Druckkessel erhitzt. Nach dem Lösen der Schmelze in wenig Wasser und Ansäuern mit Salzsäure krystallisirt p-Oxy-o-toluylsäure in langen weißen Nadeln aus, die bei 179° schmelzen. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 220° bleibt die Säure unverändert.

#### PATENT-ANSPRÜCHE:

- Verfahren zur Darstellung von o- bzw. p-Oxy-o-toluylsäure, darin bestehend, daß man an Stelle der in der Patentschrift Nr. 79028 genannten Naphtalin-m-disulfosäure hier die sich von dieser ableitenden Trisulfosäuren, welche die weitere Sulfo-Gruppe im noch nicht substituirten Benzolrest, und zwar in Ana- oder Katastellung zur  $\alpha$ -Sulfo-Gruppe enthalten, oder die Producte, welche entstehen, wenn man in diesen Trisulfosäuren eine oder zwei Sulfo-Gruppen durch OH bzw.  $NH_2$  ersetzt, mit Aetzkalkien auf 150 bis 300° in offenen oder geschlossenen Gefäßen erhitzt.
- Ausführungsformen des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens:
  - Darstellung von o-Oxy-o-toluylsäure aus Naphtalin- $\alpha_1 \beta_2 \alpha_3$ -trisulfosäure,  $\beta_1$ -Naphtylamin- $\alpha_2 \alpha_4$ -disulfosäure C (Patent Nr. 65997),  $\alpha_1$ -Amido- $\alpha_3 \beta_1$ -disulfosäure (Patent Nr. 69555) und Amidonaphtolsulfosäure (Patent Nr. 73276);
  - Darstellung von p-Oxy-o-toluylsäure aus Naphtalin- $\alpha_1 \beta_2 \beta_4$ -trisulfosäure,  $\alpha_1$ -Naphtylamin- $\beta_2 \beta_4$ -disulfosäure (Patent Nr. 27346),  $\alpha_1$ -Naphtol- $\beta_2 \beta_4$ -sulfosäure bzw. Amidonaphtolsulfosäure B (Patent Nr. 57007 und 58352).